

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**PRIRODOSLOVNO – MATEMATIČKI FAKULTET**  
**BIOLOŠKI ODSJEK**

**ALGE I BIOGORIVA**

**ALGAE AND BIOFUELS**

**SEMINARSKI RAD**

Renata Rogi

Preddiplomski studij znanosti o okolišu  
(Undergraduate Study of Environmental Sciences)

Mentor: prof. dr. sc. Anđelka Plenković -Moraj

Zagreb, 2012.

## SADRŽAJ:

|  |    |
|--|----|
| 1. UVOD.....   | 2  |
| 2. "ALGALNI CJEVOVOD BIOGORIVA".....                                     | 3  |
| 3. SVEUKUPNA POTROŠNJA ENERGIJE ZA PROIZVODNJU<br>BIODIZELA IZ ALGI..... | 6  |
| 4. OPTIMIZIRANJE RASTA ALGI – VAŽNOST SVIJETLOSTI<br>.....               | 8  |
| 5. POVEĆANJE SADRŽAJA TRIACILGLICERIDA U<br>ALGAMA.....                  | 9  |
| 6. LITERATURA.....   | 11 |
| 7. SAŽETAK.....  | 11 |
| 8. SUMMARY.....  | 11 |

# 1.UVOD

Alge imaju ogroman potencijal za eksploataciju, uključujući i proizvodnju biogoriva, ali taj proces je još prilično daleko od komercijalne održivosti. Dio tog problema je što postoji premalo znanja o tom području i trebali bismo pokušati povećati naše znanje i razumijevanje algi kako bi postigli napredak u području proizvodnje biogoriva. Pri tome će ključna biti integracija biologije i inženjerstva.

S potrebom reduciranja emisije ugljikovog dioksida i sve većim smanjenjem svjetskih rezervi nafte biogoriva, tekuća goriva proizvedena od biljnog materijala, su postala privlačan izvor energije. Štoviše, u usporedbi s ostalim obnovljivim izvorima energije kao što su vjetar, voda, Sunce, biogoriva omogućuju pohranu energije te njeno direktno korištenje iz postojećih pogona te lak transport infrastrukture za dobivanje biogoriva. Postoje, međutim, dva velika problema održivosti prve generacije biogoriva. Prvo, područja za uzgoj biljaka za dobivanje goriva zauzimala bi prostor biljaka namijenjenih za prehranu. Drugo, ukupne uštede u energiji i emisiji stakleničkih plinova tokom same proizvodnje biogoriva mogle bi biti manje od očekivanih. Na primjer, za proizvodnju soje od koje se kasnije dobiti biogorivo potrebno je oko 50% energije koju se to dobiveno gorivo sadržavati.

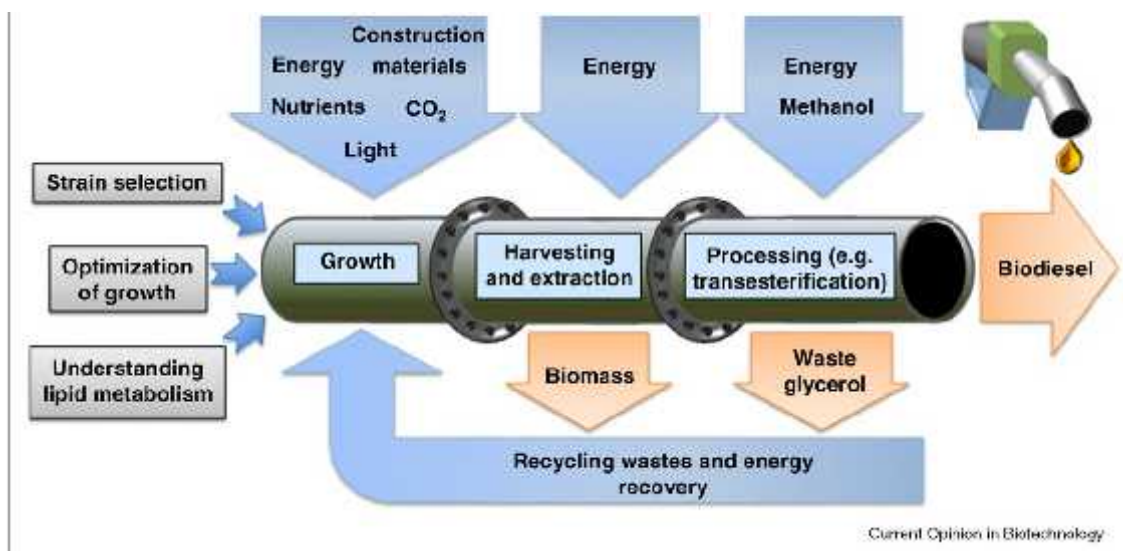
Istraživanja na biogorivima nove generacije (Scott i sur., 2010) zasigurno će se baviti ovim problemima. U posljednje tri godine proizvodnja biodizela iz algi pobuđuje poseban interes. Razlog tomu je što su alge puno produktivnije od kopnenih biljaka, a i za uzgoj algi nisu potrebna velika poljoprivredna zemljišta. Neke vrste algi mogu akumulirati velike količine triacilglicerida koji su glavna sirovina za proizvodnju biogoriva.

## 2. "ALGALNI CJEVOVOD BIOGORIVA"

U svakoj fazi procesa proizvodnje postoje mnogi imbenici koje treba optimizirati i uzeti u obzir (Tablica 1.), uključujući i unos tvari i energije (npr. hranjive tvari i energija za miješanje tijekom rasta) i odgovarajući tretman otpadnih proizvoda (npr. ostaci biomase).

Tablica 1. Procjena produktivnosti dobivanja biogoriva iz različitih žitarica.

| Žitarica                  | Sadržaj biogoriva po toni biomase | Produkcija goriva (t/ha/god) | Prinos biogoriva (L/ha/god) |
|---------------------------|-----------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| Uljana repica             | 40-44% (od sjemenke)              | 1.4                          | 1560                        |
| Soja                      | 20% (od sjemenke)                 | 0.48                         | 544                         |
| Jatropha                  | 30% (od sjemenke)                 | 2.4                          | 2700                        |
| <i>Chlorella vulgaris</i> | 46%                               | 7,2                          | 8200                        |
| Nannochloropsis           | 50%                               | 20-30                        | 23000-34000                 |



Slika 1. Algalni cjevovod biogoriva (Scott i sur., 2010)

Glavne zna ajke cjevovoda algi su (slika 1):

**Izbor vrste algi.** Alge su vrlo jednostavni vodeni organizmi koji vrše fotosintezu, ali procjenjuje se da ih ima oko 300 000 vrsta i njihova raznolikost je mnogo ve a nego kod kopnenih biljaka. Postoje mnogi programi izmjere algalnih vrsta na razli itim lokacijama radi pronalaska prikladnog soja. Veliki broj trenutnih istraživa kih radova usmjeren je malom broju brzorastu ih mikroalgi za koje je otkriveno da mogu akumulirati zna ajne koli ine lipida, ali pod odre enim uvjetima. Unutar skupine zelenih algi, tipi ne vrste su *Chlamydomonas reinhardtii*, *Dunaliella salina*, i razne vrste *Chlorella*, kao i *Botryococcus braunii*, koji, iako sporo raste može sadržavati više od 60% lipida. Druge važne skupine algi uklju uju dijatomeje *Phaeodactylum tricornutum* i *Thalassiosira pseudonana* te *Nannochloropsis* sp. i *Isochrysis* sp.

**Rast biomase i proizvodnja molekula goriva.** U razmatranjima kako razviti biodizel algalni cjevovod znanje možemo dobiti iz postoje ih komercijalnih uzgoja algi za razne proizvode visoke vrijednosti (npr. *Chlorella*, *Haematococcus* i *Dunaliella*). Postoje dobro uspostavljene metode za ubiranje i preradu proizvoda koji mogu biti ekonomi no proizvedeni, bez obzira na koli inu unesene energije. Nažalost, kao proizvod niske vrijednosti kojeg proizvodimo u velikim razmjerima, potreban je druga iji pristup za biodizel proizveden od algi, a glavni izazov je da koli ina upotrijebljene energije za proizvodnju biogoriva bude manja od one koju e dobiveni proizvod sadržavati.

Problemi za rast algi za biogoriva: jesu li izvedivi otvoreni ili zatvoreni bioreaktori, strategije koje treba poduzeti kako bi se izbjegla kontaminacija samih organizama, kako dovesti nutrijente i ugljikov dioksid kulturi algi. Za mnoge mikroalge, proizvodnja molekula goriva kao što su triacilgliceridi je nauštrb njihova rasta, pa je potrebno postići i uvjete za poboljšanje proizvodnje molekula goriva.

**Ubiranje i ekstrakcija proizvoda.** Biomasi je potrebno ubrati i preraditi kako bi oslobodili konačan proizvod kao što su triacilgliceridi koji se onda mogu koristiti u proizvodnji biodizela. Najveći problem je u oslobađanju tih molekula iz stanica na način koji će biti energetski i ekonomski najisplativiji, izbjegavajući korištenje velikih količina otapala kao što je heksan i korištenje što više ugljika iz biomase kao tekućeg goriva. Ključan uvjet je da molekule goriva budu oslobođene bez kontaminacije drugim dijelovima stanice kao što su DNA ili klorofil. Ovdje postoji mnogo prostora za pristupe na temelju selektivnog raspadanja stanične stijenke, eventualno pomoću enzima, i smanjenje korištenja otapala.

**Završna obrada.** Pretvorba dobivenih triacilglicerida u biodizel koristi metanol kako bi dobili metilne estere prisutnih masnih kiselina. Ovo je trenutno standardna industrijska tehnologija koja ne treba puno dorade i poboljšanja. Neki dokazi upućuju da bi količina masnih kiselina u nekim vrstama bila veća u nezasićenim kiselinama. Upotreba nastalog glicerola ima važan doprinos ekonomiji.

### 3. SVEUKUPNA POTROŠNJA ENERGIJE ZA PROIZVODNJU BIODIZELA IZ ALGI

Analiza životnog ciklusa je ključan element u projektiranju cjevovoda algi za biogoriva jer kvantificira opterećenje za okoliš tijekom svakog stadija u produkciji, od rasta biomase do kona ne uporabe goriva. Od posebne važnosti je korištenje fosilnog goriva u proizvodnji i ispuštanje ugljikovog dioksida nastalog procesom izgaranja fosilnih goriva. Ulazna energija, kao što je energija sadržana u materijalima postrojenja i korištenih nutrijenata, struja i korištenje bilo kakvog plina za sušenje mora biti minimalna. Nadalje, energija mora biti vraćena iz otpadnih proizvoda a otpadni materijal mora biti recikliran kad god je to moguće.

Velika odluka koju treba donijeti je hoće li koristiti zatvorene fotobioreaktore ili otvorena jezerca. Kako svjetlost ne prodire više od par centimetara u gustu kulturu stanica algi, važnija je površina nego volumen. Otvorena jezerca na velikim područjima su relativno jeftina za izgradnju i njima je lako upravljati, ali je nemoguće kontrolirati onečišćenje i postoje poteškoće u održavanju stalnih okolišnih uvjeta za kulturu, posebice temperaturu i zasjenjenje koje može uzrokovati smanjenu gustoću kulture algi.

Zbog toga bi bila potrebna jako velika područja za uzgoj algi kako bi kasnije ubiranje proizvoda bilo isplativo. Kako bi se izbjegla kontaminacija mikroorganizmima koriste se visoko selektivni uvjeti koji jamče dominantnost odabranog soja algi (npr. *D. salina* u vrlo slanom mediju ili *Spirulina platensis* pri visokom pH), ali takvi uvjeti nisu dostupni baš za sve vrste. Zbog nedostatka sustava otvorenih kultura posvećuje se mnogo pozornosti zatvorenim fotobioreaktorima, osobito s obzirom na produktivnost biomase. Tipična konfiguracija testirana bilo u laboratoriju ili izmjerama uključuju ravne ploče reaktora, kružni reaktori ili niz plastičnih vrećica koje upravljaju u seriji i razni oblici tubularnih reaktora koji su pumpani ili mehanički ili potiskom zraka.

Postroje razne kontroverze oko troškova ovih reaktora, ali s procjenama kapitala i produkcije troškovi široko variraju. Kontaminacija u zatvorenim reaktorima može se izbjeći samo ako se radi u sterilnim ili barem vrlo higijenskim uvjetima.

Kad govorimo o energiji, zatvoreni bioreaktori uobičajeno zahtijevaju energiju za miješanje (npr. pumpanje, kompresija plinova) i mnogi imaju energiju sadržanu u materijalima konstrukcije reaktora. Lardon je izvršio LCA za algalnu proizvodnju biodizela ali nije uzeo u obzir zatvorene fotobioreaktore jer zahtijevaju prevelik unos energije. Nasuprot tome, Chisti zagovara uporabu potiska zraka, tubularne reaktore i isti je da iako produktivnost po jedinici površine može biti samo neznatno veća od one u jezercima, može se uzgajati veća gustoća algi, što smanjuje potreban unos energije. Ravne ploče reaktora su predložene na temelju činjenice da je potreban unos energije za miješanje biti manji nego za ekvivalentni tubularni sistem reaktora u kojem brzina mora biti relativno velika za postizanje turbulencije. Još jedna jeftina varijanta je ona s plastičnim vrećicama, ali čak ni to ne može postići znatno veći i ukupni neto energije, bez obzira na niske troškove.

Osim energije, kulturama algi moraju biti isporučene hranjive tvari kako bi se što više povećala stopa rasta, te ugljikov dioksid za održavanje visoke stope fiksacije CO<sub>2</sub> u gustim kulturama. Ugljikov dioksid dostupan je kao ispušni plin iz okolnih tvornica, ali na većoj skali distribucija ugljikovog dioksida je problematična. Prvo, troškovi energije za ventilatore koji opskrbljuju kulturu ugljikovim dioksidom mogu biti vrlo značajni. Također, ispušni plinovi moraju biti bez toksičnih tvari ili tvari koje bi mogle inhibirati rast kulture, što obično zahtjeva prvotnu obradu. Na kraju, zdravstveni i sigurnosni aspekti snabdijevanja velikim površinama zemlje plinom u kojem ima malo kisika (i potencijalno dušikovih i sumporovih oksida) moraju se pažljivo razmotriti.



## 4. OPTIMIZIRANJE RASTA ALGI – VAŽNOST SVJETLOSTI

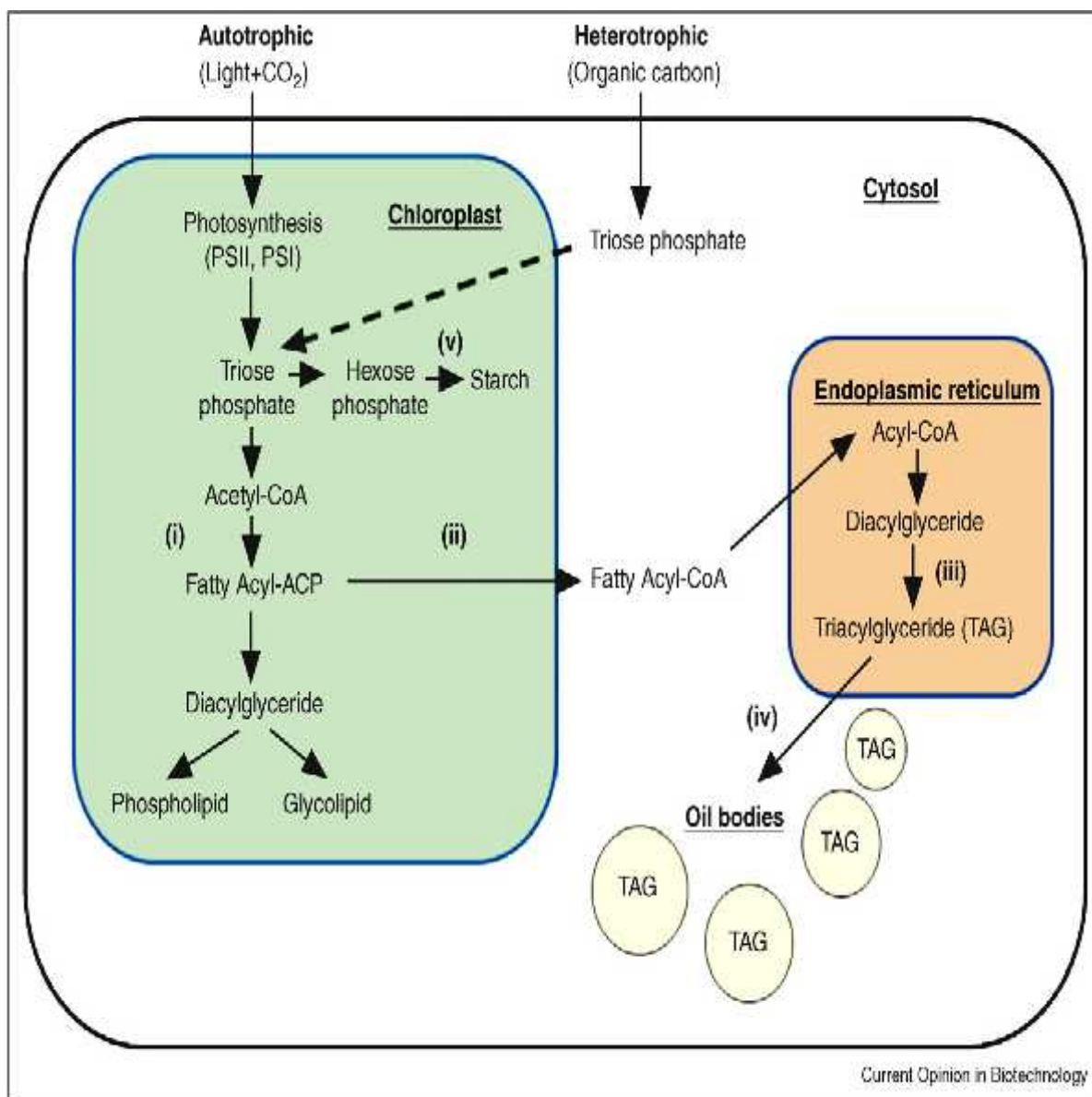
Maksimalna proizvodnja biomase algi je ključna kako bi se osigurao najbolji ishod za izračun energetski bilanci. Iako je prinos biomase raznih vrsta algi jako visok, važno je napomenuti da je određen zakonima termodinamike. Osam fotona fotosintetski aktivne svjetlosti je potrebno za fiksirati jednu molekulu  $\text{CO}_2$  u ugljikohidrat, što rezultira maksimalnom uinkovitosti fotosinteze (ne uključujući i respiraciju) od 12%. Kada se respiracija uzme u obzir maksimalna uinkovitost pada na 9%. Tijekom kratkih vremenskih perioda i u povoljnim uvjetima (niska do umjerena svjetlost) prijavljene uinkovitosti od 4,5-7% su tipične i za jezerca i fotobioreaktore, što znači da je prinos 30-40 g suhe biomase po kvadratnom metru po danu u jezercu.

**Manipulacija dostave svjetla** (Scott i sur., 2010). Bez obzira na korištenu metodu za uzgoj algi važno je razmotriti optimiziranje dostave svjetla svim stanicama u kulturi. Kako bi smanjile konkurenciju alge su evoluirale da apsorbiraju više svjetla nego im je potrebno za fotosintezu, višak svjetla se raspršuje kao toplina i fluorescencija. Iako je to evolucijska prednost, smanjuje količinu fotosintetski aktivnog svjetla koje može prodrijeti u gustoj kulturi, tako da je optimalna dubina prodora svjetla samo nekoliko centimetara. Procjenjuje se da ova pojava smanjuje prinos suhe biomase za 3 ili više puta. Štoviše, visoke razine svjetla se samo da smanjuju uinkovitost upotrebe apsorbiranog svjetla, nego i uzrokuju štete na fotosintetskoj mašineriji (fotoinhibicija). Tako da se najviše a fotosintetska uinkovitost postiže na niskom intenzitetu svjetla.

Za razliku od jezeraca, fotobioreaktori nude optimiziranje putanje i razmjerenja svjetla, te frekvencije ciklusa svijetlo-tama. Upotrebom vertikalnih prstenastih stupaca uinkovitost svjetla je bila veća nego kod horizontalnih jezeraca; oba su primila sličnu količinu svjetla po jedinici površine, ali u prvom slučaju svjetlo je bilo raspršeno na većem području reaktora.

## 5. POVEĆAVANJE SADRŽAJA TRIACILGLICERIDA U ALGAMA

Prinos biodizela iz algi ne ovisi samo o koncentraciji postignute biomase, nego i o sadržaju masti u pojedinim stanicama. Slika 2. shematski prikazuje biokemijske putove od interesa.



Slika 2. Shematski prikaz biokemijskih putova hvatanja ugljika i biosinteze lipida (Scott i sur., 2010)

Općenito, produktivnost i sadržaj lipida su obrnuto proporcionalni. Uvjeti stresa kao manjak dušika ili fosfata koji ograničavaju rast stanice povećavaju udio lipida. Npr. udio lipida kod *C. vulgaris* koja je rasla u povoljnim hranjivim uvjetima je između 14% i 30% suhe biomase. Vrijednosti do 70% suhe biomase su prijavljene kod nedostatka hranjivih tvari. Osnovno načelo je da gdje je nedovoljno dušika za proizvodnju proteina potrebnih za rast, višak ugljika je usmjeren za pohranu molekula kako triacilgliceridi ili škrob, a sadržaj proteina je smanjen.

Nekoliko nedavnih studija je opisalo uvjete rasta algi za industrijske razmjere proizvodnje biogoriva. Proces u dvije faze predložen od Rodolfi i sur. (2009.) postiže 0.2 kg/m<sup>3</sup> lipida po danu od fotosintetskih mikroalgi. Stanice su najprije rasle u povoljnim hranjivim uvjetima za akumulaciju biomase, nakon čega je slijedila redukcija nutrijenata kako bi se povećao udio lipida. Međutim, studija Stephenson i sur. (2010.) pokazuje da je najučinkovitija strategija za visok udio lipida u *C. vulgaris* dopustiti stanicama da prirodno iscrpe dušik, umjesto prenositi ih u medij bez dušika.

## 6. LITERATURA

Scott SA, Davey MP, Dennis JS, Horst I, Howe CJ, Lea-Smith DJ and AG Smith. 2010. Biodiesel from algae: challenges and prospects, *Curr Opin Biotechnol*.

Rodolfi L, Chin Zittelli G, Bassi N, Padovani G, Biondi N, Bonini G, 2009:. Microalgae for oil: strain selection, induction of lipid synthesis and outdoor mass cultivation in a low-cost photobioreactor. *Biotechnol Bioeng* 102:100-112.

Stephenson AI, Dennis JS, Howe CJ, Scott SA, Smith AG. 2010: Influence of nitrogen-limitation regime on the production by *Chlorella vulgaris* of lipids for biodiesel feedstocks. *Biofuels* , 1:47-58.

## 7. SAŽETAK

Proizvodnja biogoriva iz algi nudi nedvojben potencijal, no proces je još marginalan u smislu pozitivne energetske bilance. Velik je problem nedostatak podataka, gospodarske procjene su u suštini hipotetske. Odabir sojeva s visokim udjelom lipida, globalne klimatske promjene, masovna proizvodnja biomase od algi i metaboli ki inženjering e bit presudni za daljnji razvoj proizvodnje biogoriva iz algi.

## 8. SUMMARY

We are still some way from realizing the undoubted potential offered by algal biodiesel. Life-cycle analyses suggest that – using current methodologies – the process is marginal in terms of positive energy balance and global warming potential. Prospective schemes for the scale-up of algal production need to be informed by careful process modeling and LCA from the design stage. Without careful assessment of the energy balances and environmental impacts, there is a danger that many proposed schemes would be nonsensical from the point of view of sustainability. Moreover the lack of data from real-life demonstrations means that economic assessments are essentially hypothetical, and there is a pressing need to conduct pilot studies at a realistic scale and under prevailing weather conditions, so as to assess productivities likely to be achieved in practice. Finally, selecting high lipid producing strains optimized to regional climate conditions and to the large-scale production of algae biomass, and preferably also amenable to metabolic engineering, will be crucially important.